

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-083016

(43)Date of publication of application : 18.05.1983

(51)Int.Cl.

C08F297/08

C08F 4/64

(21)Application number : 56-181018

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 13.11.1981

(72)Inventor : TOYODA AKINORI
KASHIWA NORIO

(54) PRODUCTION OF PROPYLENE BLOCK COPOLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a copolymer excellent in a balance between rigidity and low-temperature impact resistance in high catalytic efficiencies, by effecting a multi-stage polymerization in the presence of a specified catalyst so as to incorporate a crystalline ethylene (co)polymer in a propylene rubbery copolymer.

CONSTITUTION: A propylene crystalline (co)polymer is produced in the presence of a catalyst prepared from (A) a solid Ti catalytic component containing titanium, magnesium, a halogen and an electron donor as essential components, (B) an organoaluminum compound component, and (C) an organosilicon compound containing an Si-O-C bond or an Si-N-C bond. Then, a block copolymer in which the total ethylene content is 3W40wt% and the ethylene content is higher than that of a rubbery copolymer is prepared by producing a propylene rubbery copolymer and an ethylene crystalline (co)polymer in the presence of the above-produced (co)polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—83016

⑪ Int. Cl.³
C 08 F 297/08
4/64

識別記号
1 0 6

庁内整理番号
7167—4 J
7445—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)5月18日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 14 頁)

⑭ プロピレンブロック共重合体の製法

⑯ 特 願 昭56—181018

⑰ 出 願 昭56(1981)11月13日

⑱ 発 明 者 豊田昭徳

岩国市南岩国町二丁目103番21号

⑲ 発 明 者 柏典夫

岩国市海士路町二丁目55番18号

⑳ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

㉑ 代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

プロピレンブロック共重合体の製法

2. 特許請求の範囲

(1)(A) チタン、マグネシウム、ハロゲン及び電子供与体を必須成分とする固体状チタン触媒成分、

(B) 有機アルミニウム化合物触媒成分、及び

(C) $S1-O-O$ 結合もしくは $S1-N-O$ 結合を有する有機ケイ素化合物触媒成分

から形成される触媒の存在下に、オレフィン共重合体を製造するに際し、

(D) 該触媒の存在下に、プロピレンの結晶性重合体もしくは共重合体を製造し、次いで、

(E) 得られた該重合体もしくは共重合体の存在下で、プロピレンのゴム状共重合体及びエチレンの結晶性重合体もしくは共重合体を製造することにより、

全エチレン含有率が3ないし40重量%であり、かつエチレン含有量が上記ゴム状共重合体の

重量より大であるブロック共重合体を製造することを特徴とするプロピレンブロック共重合体の製法。

(2) 該プロピレンのゴム状共重合体と該エチレンの結晶性重合体もしくは共重合体を、夫々別個の工程で製造することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の製法。

(3) 該プロピレンのゴム状共重合体を、該エチレンの結晶性重合体もしくは共重合体より前の工程で製造することを特徴とする特許請求の範囲第(2)項記載の製法。

(4) 該プロピレンのゴム状共重合体と該エチレンの結晶性重合体もしくは共重合体を、同一の工程で製造することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の製法。

(5) プロピレンの結晶性重合体又は共重合体が50ないし95重量%、プロピレンのゴム状共重合体が2ないし40重量%及び結晶性エチレン重合体もしくは共重合体が3ないし40重量%の範囲にあり、且つ該ブロック共重合体中

のエチレン含有率が3ないし40重量%の範囲のあるブロック共重合体を製造する特許請求の範囲第(1)項ないし第(4)項のいずれかに記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、プロピレンブロック共重合体の製法に関し、高剛性で且つ高衝撃強度のブロック共重合体、とくに剛性及び耐衝撃性、就中、低温耐衝撃性のバランスに優れたプロピレンブロック共重合体を、操作上のトラブルを伴うことなく、高い触媒効率で製造できる改善されたプロピレンブロック共重合体の製法に関する。

更に詳しくは、本発明は

- (A) チタン、マグネシウム、ハロゲン及び電子供与体を必須成分とする固体状チタン触媒成分、
- (B) 有機アルミニウム化合物触媒成分、及び
- (C) $Si-O-O$ 結合もしくは $Si-N-O$ 結合を

重合体を製造する及び／又はエチレンの結晶性重合体又は共重合体（以下、両者を総称して単にポリエチレンということがある）を製造することによつて、低温時における耐衝撃性の改良された組成物が得られることが知られている。

該組成物は、通常、各段階で製造される重合体もしくは共重合体の均密な混合物となるが、一般にはブロック共重合体と称せられている。このようなブロック共重合体は、コンテナ、自動車部品などに多く使用されているが、物性面から見れば、とくに -30°C 以下という低温度における衝撃強度の改良が望まれている。

一方、その製造面から見た場合には、ブロック共重合体の製造を溶媒を用いるスラリー重合で行わんとするときには、ゴム状共重合体の製造段階において、固体生成物中に取り込まれるプロピレンのゴム状共重合体量が少なく、多くのゴム状共重合体が溶媒中に溶解して有効に利用されないという欠点があつた。また立体特異性触媒として古くから使用されている三塩化チタン系触媒を採用

有する有機ケイ素化合物触媒成分

から形成される触媒の存在下に、オレフィン共重合体を製造するに際し、

- (1) 該触媒の存在下に、プロピレンの結晶性重合体もしくは共重合体を製造し、次いで、
- (2) 得られた該重合体もしくは共重合体の存在下で、プロピレンのゴム状共重合体及びエチレンの結晶性重合体もしくは共重合体を製造することにより

全エチレン含有率が3ないし40重量%であり、かつエチレン含有量が上記ゴム状共重合体の重量より大であるブロック共重合体を製造することを特徴とするプロピレンブロック共重合体の製法に関する。

従来、種々のタイプの立体特異性触媒の存在下に、第一段でプロピレンの結晶性重合体又は共重合体（以下、両者を総称して単にポリプロピレンということがある）を製造し、第二段以降で該ポリプロピレンの共存下にプロピレンと他の α -オレフィンの共重合によつてプロピレンのゴム状共

するときには、触媒活性が充分に大きくなく、そのため重合後に脱灰操作を施さなければならないという不利益がある。このような不利益を回避し、しかも物性の改良された重合体もしくは共重合体を製造することを目的として、マグネシウム化合物に担持した高活性チタン触媒成分を使用する方法は、すでに本出願人によつて提案している（例えば、特開昭52-98045、特開昭53-88049）。前記高活性チタン触媒成分を使用したブロック共重合の例はまた、他の提案、例えば特開昭54-123191号、特開昭54-133587号、特開昭55-82109号などでも知られている。

これら従来提案中に具体的に開示されているところにしたがつてブロック共重合を行う場合、充分な重合速度を達成するためには、例えばポリプロピレンの製造に次ぐゴム状共重合体の製造の段階で新たな有機アルミニウム化合物の追加使用が望ましかつた。しかし該ゴム状共重合体製造段階で、とくに該段階を気相中で行う場合にその傾向が著しいのであるが、形成される共重合体にべた付き

が生じ易く、重合器壁への付着や管等の詰りが生じたり、場合によつては共重合後の溶融混練が充分に行われないと所望の物性が得られないことすらある。

本発明者等は、上述の如き技術的欠陥を克服できるプロピレンブロック共重合体の製法を提供すべく研究を行った。

その結果、前記(A)、(B)及び(C)から形成された触媒を用いること及び前記(D)及び(E)の要件を充足する条件下の多段重合を行うことの結合パラメーターを満足する重合を行うことによつて、前述の如き操作上のトラブルを伴うことなしに剛性及び耐衝撃性とくには低温耐衝撃性のバランスに優れたプロピレンブロック共重合体が高い触媒効率をもつて製造できることを発見した。

更に、該結合パラメーターを満足する条件下に重合を行うことによつて、従来の高活性触媒を用いたブロック共重合系に比較して、剛性及び耐衝撃性、特に低温における耐衝撃性のバランスの優れたブロック共重合体を製造することができるの

みならず、ゴム状共重合体をスラリー重合で形成する手段を採用しても、ブロック共重合体中への該ゴム状共重合体の取り込みが多く、溶媒中に溶解して有効に利用されない溶媒可溶分の生成量を大いに減少させることができることがわかつた。また、ゴム状共重合体やポリエチレン製造の段階で有機アルミニウム化合物を追加使用せずとも、充分な高活性を維持することができ、仮に該段階を気相で行つても均一な重合が可能のためか運転上のトラブルもなく、また高品質のものを製造することができることがわかつた。

従つて、本発明の目的は、改善されたプロピレンブロック共重合体の製法を提供するにある。

本発明の上記目的及び更に多くの他の目的ならびに利点は、以下の記載から一層明らかとなるであらう。

本発明方法によれば、

- (A) チタン、マグネシウム、ハロゲン及び電子供与体を必須成分とする固体状チタン触媒成分、
- (B) 有機アルミニウム化合物触媒成分、及び、

(C) Si-O-O結合又はSi-N-O結合を有する有機ケイ素化合物触媒成分

から形成される触媒の存在下に、

(D) プロピレンの結晶性重合体又は共重合体を製造し、しかる後、

(E) 得られた該重合体又は共重合体の存在下で、プロピレンのゴム状共重合体及びエチレンの結晶性重合体又は共重合体を製造する。

本発明で用いられる高活性固体状チタン触媒成分(A)は、マグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与体を必須成分として含有する。ここで、マグネシウム/チタン(原子比)が、好ましくは約2ないし約100、一層好ましくは約4ないし約70、ハロゲン/チタン(原子比)が好ましくは約4ないし約100、一層好ましくは約6ないし約40、電子供与体/チタン(モル比)が好ましくは約0.2ないし約10、一層好ましくは約0.4ないし約6の範囲にあるのが好ましい。又、その比表面積は、好ましくは $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上、一層好ましくは約 $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $100\text{m}^2/\text{g}$ ないし 800

m^2/g である。このような固体状チタン触媒成分(A)は、室温におけるヘキサン洗浄のような簡単な手段ではチタン化合物を脱離しないのが普通である。そして、そのX線スペクトルが、触媒調製に用いた原料マグネシウム化合物の如何にかかわらず、マグネシウム化合物に関して非晶性を示すか、又はマグネシウムジハライドの通常の市販品のそれに比べ、望ましくは非常に非晶化された状態にある。

該固体状チタン触媒成分(A)は、平均粒子径が好ましくは約1ないし約 200μ 、一層好ましくは約5ないし約 100μ 、とくに好ましくは約8ないし約 50μ であつて且つその粒度分布の幾何標準偏差 σ_g が2.1未満、好ましくは1.95以下であることが好ましい。

ここに、チタン触媒成分(A)の粒度分布の決定は光透過法を採用して行う。具体的には、デカリン等の不活性溶媒中に0.01~0.5%前後の濃度に触媒成分を希釈し、測定用セルに入れ、セルに細光をあて、粒子のある沈降状態での液体を通過する

光の強さを連続的に測定して粒度分布を測定する。この粒度分布を基にして標準偏差 σ_g は対数正規分布関数から求められる。なお触媒の平均粒子径は重量平均径で示してあり、粒度分布の測定は、重量平均粒子径の10~20%の範囲でよい分けを行って計算した。

平均粒子径が前記範囲より過小すぎるものを用いた場合には、重合体の凝集や重合器内での分散不良が起こりやすく、重合系の不均一化や重合体の排出に困難を生ずる場合があり、連続的なブロック共重合を円滑に行うのにトラブルとなるおそれがあり、また、平均粒子径が前記範囲より過大なものを用いた場合には、重合体の分散不良や不均一化が起こりやすく、安定した連続運転や重合体品質の安定化が困難となる場合があるので、上記例示の平均粒子径の採用が好ましい。また、粒度分布の幾何標準偏差 σ_g が前記より過大なものを用いると、重合体の凝集や重合系での不均一化が生ずれおそれがあり、又、重合温度、重合体組成などの均一性が悪くなり、運転上及び重合体品

質上、不利益を生ずる場合があるので、2.1未満の σ_g の採用が好ましい。チタン触媒成分(A)はまた、球状、楕円球状、リン片状、顆粒状などのように整った形状のものを利用するのが好ましい。

該高活性固体状チタン触媒成分(A)は、前記必須成分以外に、他の元素、金属、官能基などを含有していてもよい。さらに無機や有機の希釈剤で希釈されていてもよい。

該固体状チタン触媒成分(A)はまた、ポリプロピレン製造段階において、チタン1mmol当り約5000g以上の高立体規則性ポリプロピレンを製造しようとするような高性能のものであることが好ましい。

かかる好適条件をも全て満足する固体状チタン触媒成分(A)は、例えば平均粒子径及び粒度分布が前記のような範囲にあるマグネシウム化合物を用いて触媒調製を行う方法あるいは液状のマグネシウム化合物と液状のチタン化合物を接触せしめて、前記平均粒子径及び粒度分布となるよう触媒調製時に調節する方法などによって提供することができる。その方法自体は公知である。例えば、特願

昭54-43002号、特願昭54-43003号、特願昭54-75582号などに開示の技術を例示することができる。

これらの方法の数例を、以下に簡単に述べる。

- (1) 平均粒子径が約1ないし約200 μ 、粒度分布の幾何標準偏差 σ_g が2.1未満のマグネシウム化合物・電子供与体錯体を、電子供与体及び/又は有機アルミニウム化合物やハロゲン含有ケイ素化合物のような反応助剤で予備処理し、又は予備処理せずに、反応条件下に液相をなすハロゲン化チタン化合物、好ましくは四塩化チタンと反応させる態様。
- (2) 還元能を有しないマグネシウム化合物の液状物と液状のチタン化合物を、電子供与体の存在下で、反応させて、平均粒子径が約1ないし約200 μ 、粒度分布の幾何標準偏差 σ_g が2.1未満の固体成分を析出させ、必要に応じ、さらに液状のチタン化合物、好ましくは四塩化チタンあるいはこれと電子供与体と反応させる態様。固体状チタン触媒成分(A)の調製に用いられるマ

グネシウム化合物の例としては、種々の方法で製造された酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト、マグネシウムのカルボン酸塩、アルコキシマグネシウム、アリロキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、アリロキシマグネシウムハライド、マグネシウムジハライド、有機マグネシウム化合物、有機マグネシウム化合物と電子供与体、ハロシラン、アルコキシシラン、シラノール、アルミニウム化合物との反応物などを例示することができる。

上記チタン触媒成分(A)の調製に用いられることのある有機アルミニウム化合物としては、後記オレフィン重合に用いることのできる有機アルミニウム化合物の中から、適宜に選ぶことができる。さらにチタン触媒成分(A)調製に用いられることのあるハロゲン含有ケイ素化合物としては、たとえば、テトラハロゲン化ケイ素、アルコキシハロゲン化ケイ素、アルキルハロゲン化ケイ素、ハロポリシロキサンなどを例示できる。

固体状チタン触媒成分(A)の調製に用いられるチ

タン化合物の例としては、テトラハロゲン化チタン、アルコキシチタンハライド、アリロキシチタンハライド、アルコキシチタン、アリロキシチタンなどを例示でき、とくにテトラハロゲン化チタン、中でも四塩化チタンがより好ましい。

また、チタン触媒成分(A)製造に利用できる電子供与体の例としては、アルコール、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、有機酸又は無機酸のエステル、エーテル、酸アミド、酸無水物の如き含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネートの如き含窒素電子供与体などを例示することができる。

このような電子供与体の例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1ないし18のアルコール類；フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェ

ノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してよい炭素数6ないし20のフェノール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノンなどの炭素数8ないし15のケトン類；アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2ないし15のアルデヒド類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、マレイン酸ジブチル、ブチルマロン酸ジエチル、ジブチルマロン酸ジエチル、1,2-シクロヘキサニカルボン酸ジエチル、1,2-シクロヘキサニカルボン酸ジ2-エチルヘキシル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニ

ル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチレンなどの炭素数2ないし30の有機酸エステル類；ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルメトキシシランのようなアルコキシシラン（又はアリロキシシラン）；アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリド、フタル酸ジクロリドなどの炭素数2ないし15の酸ハライド；メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルなどの炭素数2ないし20のエーテル類；酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミドなどの酸アミド類

；無水安息香酸、無水フタル酸などの酸無水物；メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、ピペリジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピコリン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類；アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類；などを挙げることができる。これら電子供与体は、2種以上併用することができる。

チタン触媒成分(A)を構成するハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素又はこれらの混合物であり、とくに塩素が好ましい。

固体状チタン触媒成分(A)に含有されることが望ましい電子供与体は、有機酸又は無機酸のエステル、アルコキシシラン、エーテル、ケトン、第三アミン、酸ハライド、酸無水物のような活性水素を有しないものであり、とくに有機酸エステル、又はアルコキシシラン（又はアリロキシシラン）、中でも脂肪族又は脂環族の多価カルボン酸の多価エステルや芳香族カルボン酸のエステル2個以上のアルコキシ基（又はアリロキシ基）を有するア

ルコキシシラン(又はアリロキシシラン)が好ましく、とりわけ芳香族多価カルボン酸の多価エステル、中でも芳香核の隣接する炭素原子にそれぞれエステル基を有するものが好ましい。

ブロック共重合に使用される有機アルミニウム化合物触媒成分(b)としては、少なくとも分子内に1個の Al -炭素結合を有する化合物が利用でき、例えば、(i)一般式 $R^1_m Al(OR^2)_n H_p X_q$ (ここで R^1 および R^2 は炭素原子通常1ないし15個、好ましくは1ないし4個を含む炭化水素基、例えば、アルキル基、アリール基、アルケニル基、シクロアルキル基などで、これら R^1 及び R^2 は、互いに同一でも異なつてよい。 X はハロゲン、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であつて、しかも $m+n+p+q=3$ である)で表わされる有機アルミニウム化合物、(ii)一般式 $M^1 Al R^1_4$ (ここで M^1 はLi、Na、Kであり、 R^1 は前記と同じ)で表わされる第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物などを挙げることができる。

前記の(i)に属する有機アルミニウム化合物とし

均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドのようなジアルキルアルミニウムハロゲン；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドのようなアルキルアルミニウムセスキハロゲン；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムブロミドなどのようなアルキルアルミニウムジハロゲンなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドロリド、ジブチルアルミニウムヒドロリドなどのジアルキルアルミニウムヒドロリド；エチルアルミニウムジヒドロリド、プロピルアルミニウムジヒドロリドなどのアルキルアルミニウムジヒドロリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的

では、次のものを例示できる。一般式

$R^1_m Al(OR^2)_{3-m}$ (ここで R^1 および R^2 は前記と同じ。 m は好ましくは $1.5 \leq m \leq 3$ の数である)。一般式 $R^1_m Al X_{3-m}$ (ここで R^1 は前記と同じ。 X はハロゲン、 m は好ましくは $0 < m < 3$ である)、一般式 $R^1_m Al H_{3-m}$ (ここで R^1 は前記と同じ。 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ である)、一般式 $R^1_m Al(OR^2)_n X_q$ (ここで R^1 および R^2 は前記と同じ。 X はハロゲン、 $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq q < 3$ で、 $m+n+q=3$ である)で表わされるものなどを例示できる。

(i)に属するアルミニウム化合物の具体例としては、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリイソブチルアルミニウムのようなトリアルケニルアルミニウム；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド； $R^1_{2.5} Al(OR^2)_{0.5}$ などで表わされる平

にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを例示できる。また(ii)に類似する化合物として、酸素原子や窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物であつてもよい。このような化合物として例えば、 $(C_2H_5)_2 Al O Al (C_2H_5)_2$ 、 $(C_4H_9)_2 Al O Al (C_4H_9)_2$ 、 $(C_2H_5)_2 Al N Al (C_2H_5)_2$ などを例示できる。前記

(iii)に属する化合物としては、 $Li Al (C_2H_5)_4$ 、 $Li Al (C_7H_{15})_4$ などを例示できる。これらの中では、とくにトリアルキルアルミニウム又は上記した2以上のアルミニウム原子を有するアルキルアルミニウム化合物の使用が好ましい。

本発明において、前記(a)及び(b)触媒成分と共に用いる有機ケイ素化合物触媒成分(c)は、Si-O-O結合又はSi-N-O結合を有する化合物であつて、例えばアルコキシシランやアリロキシシラン(aryloxysilane)などがその代表例である。このような例として、式 $R_n Si(OR^1)_{4-n}$ (式中、 $0 \leq$

$n \leq 3$, Rは、炭化水素基、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、ハロアルキル基、アミノアルキル基など、又はハロゲン、R¹は炭化水素基、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシアルキル基など、但しn個のR、(4-n)個のOR¹基は同一でも異つていてもよい。)で表わされるケイ酸エステルを挙げることができる。又、他の例としてはOR¹基を有するシロキサン類、カルボン酸のシリルエステルなどを挙げることができる。又、他の例として、Si-O-O結合を有しない化合物とO-O結合を有する化合物を予め反応させておき、あるいは反応の場で反応させ、Si-O-O結合を有する化合物に変換させて用いてもよい。このような例として、SiO₂とアルコールとの併用を例示することができる。有機ケイ素化合物はまた他の金属(例えばアルミニウム、スズなど)を含有するものであつてもよい。

より具体的には、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシ

シラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシ(allyloxy)シラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシジシロキサンなどを例示することができる。これらの中でとくに好ましいのは、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシ

ラン、ビニルトリブトキシシラン、ケイ酸エチル、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等の前記式R_nSi(OR¹)_{4-n}で示されるものである。

本発明においては、前記(A)(B)(C)から形成される触媒の存在下にブロック共重合が行われる。第一段階(B)においては、プロピレンの単独重合又は主要量のプロピレンと少量の、例えば、5モル%までの如き量の他のオレフィン、例えばエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテンとの共重合によつて高立体規則性の高結晶性重合体が製造される。これらポリプロピレンの製造に際し、前記(A)(B)(C)各成分はそれぞれ別個に重合系に供給してもよいし、また予め任意の2成分あるいは3成分を予備混合しておいてもよい。3成分を予備混合する場合、混合の順序は任意である。一般には(A)(C)の混合の際には、(B)成分が共存している方が望ましい。

このような予備混合を行う場合、少量のオレフ

イン、例えばプロピレン、4-メチル-1-ペンテン等を少量共存させて、本来のポリプロピレンの製造条件より温和な条件で予備重合させておいてもよい。上記予備混合を行う場合は、不活性化炭化水素中で行うのが望ましい。

上記目的に使用できる不活性化炭化水素としては、例えばn-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、n-デカン、n-ドデカン、灯油、流動パラフィンのような脂肪族炭化水素；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンのような脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンのような芳香族炭化水素；あるいはこれらの混合物を例示することができる。

予備混合物は、そのまま重合に供してもよく、あるいは予め不活性化炭化水素で洗浄して用いてもよい。

ポリプロピレンの製造は、溶媒の存在下又は不存在下、液相中であるいは気相中で行うことがで

きる。溶媒の存在下に行う場合には、前記したような不活性化水素を溶媒に用いることができるし、プロピレンを溶媒としてもよい。

各触媒成分の使用量は、(A)成分をチタン原子換算で重合容積1ℓ当り好ましくは約0.005ないし約0.5ミリモル、一層好ましくは約0.001ないし約0.5ミリモル、(B)成分を、(B)成分中の $\Delta\ell$ /(A)成分中の Ti (原子比)が約1ないし約2000、好ましくは約1ないし約500となるようにするのが好ましい。また(C)成分は(C)成分/(A)成分中の Ti (モル比)が約0.05ないし約200になるようにするのが好ましい。

プロピレンの重合もしくは共重合の温度は、高立体規則性、高結晶性の重合体を得られるような条件であればよいが、一般には、約20ないし約200℃、とくに約50ないし約90℃とするのが好ましい。また重合圧力は大気圧ないし約100kg/cm²、とくに約2ないし約50kg/cm²の範囲とするのがよい。

ポリプロピレンの製造段階(4)においては、最終

生成物ブロック共重合体組成物の約50ないし約95重量%、とくには約60ないし約90重量%を該ポリプロピレンが占めるような割合となるように重合を行うのがよい。

ポリプロピレンの製造は2段階以上に分けて行つてもよく、その際各段の重合条件を異にすることもできる。

剛性の優れたブロック共重合体を得るために、ポリプロピレンとして135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、1.0ないし5.0dl/g、とくに1.0ないし4.0dl/gであつて、¹³C NMRで測定した立体規則性指数が85%以上、とくに90%以上のものを製造するのがよい。極限粘度の調整は重合時に水素を使用することにより容易に行いうる。

前記のようにポリプロピレンを製造した後、工程(4)に於て、未だ重合活性を有する触媒を含有するポリプロピレンの共存下に、プロピレンのゴム状共重合体及びエチレンの結晶性重合体(又は共重合体)を製造する。該ゴム状共重合体とエチレ

ンの結晶性重合体(又は共重合体)は、順次的に製造してもよいし、同時的に製造してもよい。順次的に製造する場合は、ゴム状共重合体を製造した後、ポリプロピレンと該ゴム状共重合体の共存下に、エチレンの結晶性重合体又は共重合体を製造する方法を採用するのが有利である。

ポリプロピレンの製造について、プロピレンのゴム状共重合体を製造する場合、必要に応じポリプロピレンに伴伴してくるプロピレン等をバージすることもできる。

プロピレンのゴム状共重合体は、ポリプロピレン製造の場合に示した条件と同様な条件で行い得る。

ゴム状共重合体を製造するために、プロピレンと共重合させるべきオレフィン、好ましくはエチレンである。しかしながら他のオレフィンあるいはエチレンと他のオレフィンの両方を使用することができる。ここにゴム状共重合体は、23℃における α -デカンに可溶な成分であつて、プロピレン含有量が好ましくは約15ないし約85モル%、

とくに好ましくは約20ないし約80モル%のものである。ブロック共重合体中に含有されてくるゴム状共重合体としては、135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が1ないし15dl/g、とくに1.5ないし10dl/g程度になるようにするのが好ましく、そのためにはポリプロピレン製造の場合と同様に水素使用量を調節すればよく、あるいは(C)成分の使用量によつても調節することができる。

ブロック共重合体中に含有させるべきゴム状共重合体量は、目的とする物性によつても異なるが、通常約2ないし約40重量%、とくに約3ないし約30重量%の範囲とするのが好ましい。

このようなゴム状共重合体の製造段階においては、新たな(B)成分を追加使用せずとも、十分な重合活性が認められる。この場合、逆に活性を制御したい場合には、新たな(C)成分を添加することもできる。

本発明のブロック共重合体の製造においては、前述したようにブロック共重合体の剛性をあまり低下させずにその低温耐衝撃性を改良するために、

ブロック共重合体中に、前記ゴム状共重合体と共に結晶性エチレン重合体又は共重合体（ポリエチレン）を含有せしめるように重合を行うものである。ゴム状共重合体のみを含有せしめた場合には、その配合に見合った低温耐衝撃性の改良が認められるが、その量が多くなるにつれ剛性の低下が大きくなり、ポリプロピレンの特性が損なわれることになる。一方、ゴム状共重合体を存在させず、ポリエチレンのみを含有せしめた場合には、耐衝撃性の改良効果が少なく、それ故、ゴム状共重合体とポリエチレンの両方を含有させなければならない。

ポリエチレンの製造は、先に述べたようにゴム状共重合体の製造と同時的に行うことができるし、別に行うこともできる。

ポリエチレンとゴム状共重合体の製造を同時的に行うのは、一般的なEPDM製造に用いられているようなバナジウム系触媒に比較して、本願の触媒系が、エチレンとプロピレンの共重合において比較的広い組成分布を有する共重合体を生成する

で述べたと同様の条件によつて行うことができる。

いずれにしてもポリエチレンとしては、135℃、デカリン中で測定した極限粘度が0.5ないし20dl/g、とくに1ないし15dl/g程度のもを製造するのがよい。またブロック共重合体中、ポリエチレンは3ないし40重量%、好ましくは4ないし40重量%、とくに好ましくは5ないし35重量%含有せしめるのがよい。そしてブロック共重合体中の全エチレン量が、前記ゴム状共重合体重量と等量より多く、好ましくは1.1倍以上、より好ましくは1.2倍以上含まれるようにポリエチレンが製造される。

さらにブロック共重合体中のエチレン含有率は3ないし40重量%、とくに4ないし40重量%、さらに好ましくは5ないし35重量%とすることが好ましい。

このようなブロック共重合体は、通常23℃、n-デカン不溶部において、示差走査熱量計(DSC)によるポリエチレン及びポリプロピレンの融点が認められると共に、エチレン成分が3ないし50重

ことを利用するものである。この場合は、目的とするゴム状共重合体とポリエチレンの生成割合によつても異なるが、平均組成としてプロピレン含有量が約15ないし約50モル%程度の共重合体を製造するような条件で重合を行うと、ゴム状共重合体とポリエチレンの生成比率が10ないし95対90ないし5程度とすることができる。この場合、生成重合体中、23℃、n-デカン可溶分がゴム状共重合体であり、不溶分がポリエチレンである。

一方、ゴム状共重合体の製造段階で、ポリエチレンをあまり生成させないようにするには、平均組成として、プロピレン含有率が約50ないし約85モル%、とくに約60ないし約85モル%程度の共重合体を製造するようにすればよい。

独立したポリエチレン製造工程を設ける場合は、ゴム状共重合体の製造工程の後に設けるのが好ましい。この場合、ポリエチレンは、ポリプロピレン及びゴム状共重合体、場合によつてはさらにポリエチレンの共存下に製造することになる。この場合の重合条件も、ポリプロピレンの製造の条件

量%、好ましくは4ないし45重量%、とくに好ましくは5ないし40重量%含有されている。

尚、本明細書における23℃、n-デカンの可溶部及び不溶部は、試料5gを750ccのn-デカンと共に150℃に加熱溶解させた後、23℃に冷却して求めた値である。

ポリプロピレン、ゴム状共重合体及びポリエチレンは必ずしも同じ相で製造する必要はない。例えば全ての重合を液相中で行う方法、ポリプロピレンを液相中で製造し、残りを気相中で製造する方法、ポリプロピレンを液相・気相の2段階で製造し、残りを気相で製造する方法などを採用することができる。

本発明によれば、ゴム状共重合体を液相中で行ったとしても、液相中に溶解する量が少ないので損失が少ない。また該ゴム状共重合体を気相中で製造しても、壁付着等のトラブルを生じることなく運転を行うことが可能である。さらに本発明で得られるブロック共重合体は、剛性、耐衝撃性等のバランスが優れている。

以下、実施例により本発明方法実施の數例について更に詳しく説明する。

実施例 1

(触媒合成)

内容積 3ℓ のオートクレーブを十分 H_2 置換したのち、精製灯油 1.5ℓ、市販の $MgO \cdot 2H_2O$ 75g、エタノール 109g およびエマゾール 320 (花王アトラス社製、ソルビタンジステアレート) を 10g 入れ、系を攪拌下に昇温し、125℃にて 600rpm で 20 分間攪拌した。系内圧を H_2 にて $10kg/cm^2(0)$ とし、オートクレーブに直結され 125℃に保温された内径 3mm の SUS 製チューブのコックを開き、あらかじめ -15℃に冷却された精製灯油 3ℓ を強り込んである 5ℓ ガラスフラスコ (攪拌機付) に移液した。移液量は 1ℓ であり、所要時間は約 20 秒であつた。生成固体を濾過により採取し、ヘキサンで十分洗浄した。顕微鏡観察により固体は真球状であり、粒度は 5~30 μ であつた。

3ℓ のガラスフラスコに $TiCl_4$ 1.5ℓ を入れ、

℃で窒素を 1.5atm 加圧後、エチレンを 250ℓ/hr で 1 時間添加した。重合終了後 7.42kg の白色粉末状重合体が得られた。また器壁部には粘着性ポリマーの付着は認められなかつた。重合体粉末の流動性指数^{*}は 93、見掛け比重は 0.46g/ml、赤外線吸収スペクトルによるエチレン含量は 15.1モル% (10.6重量%)、MFR は 19.0g/10' であつた。また、23℃、n-デカン可溶部量は 6.4 重量%、その $[\eta]$ は 4.1 であり、n-デカン不溶部ポリマーの $[\eta]$ は 2.26dl/g、エチレン含量は 12.3モル%、DSC による融点は、124℃であつた。各段の分析によると、ポリプロピレン段の重合量は 81 重量%、全沸とう n-ヘプタン抽出残率は 97.6% であり、共重合段は 14 重量%、ポリエチレン段は 5 重量%であつた。

* 流動性指数 細川粉体工学研究所製パウダーテスターで測定。

この重合体に抗酸化剤を加え、造粒、試験片を作成した。落錐衝撃強度 (-20℃) 2.00kg \cdot cm、アイソット衝撃強度 (-10℃) は 7.0kg \cdot cm/cm、曲げ弾

特開昭 58-83016 (10)

精製灯油 150ml に懸濁した上記固体 75g を攪拌下 20℃で加えたのち、フタル酸ジイソブチル 12.9ml を加え、該系を 120℃に昇温した。1 時間攪拌後、攪拌を止め、上澄み部をデカンテーションにより除去し、新たに $TiCl_4$ 1.5ℓ を加え、130℃で 2 時間攪拌した。熱濾過により採取した固体部を、熱灯油及びヘキサンで十分洗浄し、チタン複合体を得た。該複合体は原子換算で 4 価の Ti 2.3wt%、 Cl 63.0wt%、 Mg 20.0wt% 及びフタル酸ジイソブチル 9.9wt% を含む。

(重合)

内容積 50ℓ のオートクレーブを十分プロピレン置換する。プロピレン 13.5kg およびトリエチルアルミニウム 0.82g、フェニルトリエトキシラン 0.58g および前記の Ti 触媒成分を 0.25g 系内に添加した。水素 81ℓ を添加した後、昇温 70℃、1 時間攪拌した。70℃で液体プロピレンを除去した後、60℃でエチレン、プロピレン混合ガス (組成エチレン/プロピレン = 50/50 (モル比)) を 600ℓ/hr で 53 分間添加した。さらに脱圧後 70

性率は 14500kg/m² であつた。

実施例 2

(触媒合成)

市販の n-ブチルマグネシウムクロリド 0.1 モル (n-ブチルエーテル溶媒) に窒素雰囲気下テトラエトキシシラン 0.11 モルを室温で滴下し、60℃で 1 時間攪拌した。生成固体を濾過により採取し、ヘキサンで十分洗浄した。

該固体を灯油 30ml 中に懸濁し、フタル酸ジエチル 0.015 モルを滴下、80℃で 1 時間処理した。さらに $TiCl_4$ 200ml を添加し、120℃で 2 時間処理した後、デカンテーションで上澄み部をのぞき、さらに $TiCl_4$ 200ml を加えて、120℃で 1 時間処理した。生成固体を熱濾過した後、熱 n-デカンおよびヘキサンで十分洗浄した。 Ti 触媒成分は原子換算で Ti 2.2 重量%、 Cl 63.0 重量%、 Mg 21.0 重量%、フタル酸ジエチル 14.9 重量%を含む。

(重 合)

内容積 50ℓ のオートクレーブを十分プロピレン置換する。プロピレン 13.5 kg およびトリイソブチルアルミニウム 2.38 g、ジフェニルジメトキシシラン 0.58 g および前記の T1 触媒成分を 0.26 g 系内に添加した。水素 3.6ℓ を添加した後、昇温し、80℃ で 1 時間攪拌した。液体プロピレンを 1 時間で除去した後、60℃ でエチレン、プロピレン混合ガス (エチレン/プロピレン組成 90/10 (モル比)) を 640ℓ/hr で 1.5 時間添加した。重合器内には粘着性重合体の付着は認められず、得られた重合体の収量は 6.6 kg であった。分析結果および力学物性を表 1 に示す。

実施例 3

(触媒合成)

市販の塩化マグネシウム 95.3 g、 α -デカン 488 ml および 2-エチルヘキサノール 464.5 ml を 130℃ で 2 時間加熱反応を行い、均一溶液とした後、無水フタル酸 22.2 g を添加する。この均一

溶液 132 ml および 201 ml を 75 分で添加した。脱圧後、さらに 60℃ でエチレン及びプロピレンガスをそれぞれ 312 ml および 35 ml、65 分で添加した。重合器内には重合体の付着はみられず、得られた白色粉末重合体は 5.31 kg であった。分析結果、力学物性を表 1 に示す。

実施例 4

(T1 触媒成分)

十分に精製したヘキサン 100ℓ を 200ℓ の攪拌機付反応器に添加する。系内を十分に窒素置換した後、トリエチルアルミニウム 13.5 モル、フェニルトリエトキシシラン 4.5 モル および実施例 1 の T1 触媒成分を T1 原子に換算して 1.5 g 原子添加する。20℃ を維持しながらプロピレン 9.4 kg を 2 時間にわたって連続的に添加した。

(重 合)

直列の重合槽 A、B、C および B と C の間に設置された蒸発槽 E (A、B、C は 100ℓ、E は 30ℓ) からなる装置を用いた。A、B 槽のプロピレンホモ

特開昭 58-83016 (11)

溶液を -20℃ に保持した四塩化チタン 4ℓ に 20 分で攪拌下滴下後、さらに -20℃ で 1 時間攪拌した。その後、徐々に昇温し 120℃ に到達後、さらにフタル酸オクテル 97.5 g を加え、120℃ で 2 時間攪拌した。濾過により固体部を採取し、これを 4ℓ の T10ℓ に再び懸濁させ、120℃ で 2 時間攪拌した後、濾過により固体物質を採取し、洗浄中に遊離性のチタン化合物が検出されなくなるまで精製ヘキサンで十分洗浄した。チタン触媒成分中には原子換算で T1 2.0 重量%、Cℓ 64.3 重量%、Mg 22.0 重量%、フタル酸ジオクテル 11.05 重量%を含む。

(重 合)

内容積 50ℓ のオートクレーブを十分プロピレン置換する。プロピレン 13.5 kg およびトリ-n-ヘキシルアルミニウム 4.79 g、ビニルトリエトキシシラン 0.32 g および前記の T1 触媒成分 0.41 g を系内に添加した。水素 3.6 ml を添加した後、昇温し、70℃ で 1 時間攪拌した。プロピレンを除去した後、60℃ でエチレン及びプロピレンガスをそれ

重合部は圧力 10 kg/cm² a、7 kg/cm² a、温度 75℃ で A、B 槽を合計した平均の滞留時間が 5 時間となるよう溶媒のヘキサン供給量を選んで連続的に A 槽に供給し、触媒は同じく A 槽にトリエチルアルミニウム 59.8 ミリモル/hr、ジフェニルジメトキシシラン 5.75 ミリモル/hr、前記の T1 触媒成分を T1 原子に換算して 1.15 mg 原子/hr で供給し、さらに A 槽での水素濃度 0.51% になるよう水素を連続的に供給した。B 槽を出たポリマースラリーはフラッシュ槽に導かれ、圧力が 0.1 kg/cm² a になる様プロピレンと水素がバージされる。次いで C 槽に移送される。C 槽の重合条件は圧力 2.1 kg/cm² a、温度 60℃、滞留時間 1.7 時間であり、重合中はプロピレン及びエチレンを添加し、気相エチレン濃度は 64.7 モル% に制御される。こうして得られた重合体スラリーは 250 g/ℓ の濃度で、60℃ で遠心分離を行った。遠心分離による収率は 95.9% であった。また各段での分析によると、ポリプロピレンの MFR は 4.3、沸とう n-ヘプタン抽出残率は 98.5%、活性は 20000 g-PP/mmol T1 であり、

共重合段での重合量はポリプロピレンに対し 32
wt%であつた。重合体の組成と物性を表 1 に示す。

表 1

| | | | | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 |
|------------------------------|-----|--------------------|--|-------|-------|-------|
| 重 合 | | | | | | |
| ポリプロピレン段 | 重合量 | wt% | | 75 | 78 | 68 |
| | II | % | | 97.7 | 97.0 | 98.5 |
| 共重合段 | 重合量 | wt% | | 25 | 8.5 | 32 |
| | 組成 | エチレン/プロピレン+エチレン | | 85 | 54 | 76 |
| ポリエチレン段 | 重合量 | | | — | 13.5 | — |
| 重合体組成、物性 | | | | | | |
| MPR | | $g/10'$ | | 2.1 | 1.3 | 1.95 |
| エチレン含量 | | 重量% | | 23.6 | 17.5 | 18.0 |
| 見掛け比重 | | g/cm^3 | | 0.46 | 0.46 | 0.41 |
| 流動性指数 | | | | 93 | 93 | 91 |
| ゴム状重合体 | | | | | | |
| n-デカン可溶部 | | wt% | | 4.2 | 8.0 | 8.9 |
| (η) | | | | 5.15 | 2.69 | 7.02 |
| n-デカン不溶部 | | | | | | |
| (η) | | | | 3.42 | 3.78 | 3.48 |
| エチレン含量 | | モル% | | 27.4 | 22.6 | 15.9 |
| ポリエチレン融点 | | $^{\circ}C$ | | 122 | 122 | 119 |
| 落錘衝撃強度 ($-30^{\circ}C$) | | $kg \cdot cm$ | | >200 | >200 | >200 |
| アイソット衝撃強度 ($-30^{\circ}C$) | | $kg \cdot cm/cm^2$ | | 10.9 | 9.6 | 9.7 |
| 曲げ弾性率 | | kg/cm^2 | | 13900 | 13800 | 12900 |

比較例 1

(触媒合成)

実施例 1 において、フタル酸ジイソブチル 12.9ml を安息香酸エチル 18.4ml にかえ、また四塩化チタンとの処理温度を 100℃、110℃にかえた他は同様にして T1 触媒を合成した。固体成分 1g 中には T1 3.8 重量%、塩素 61.0 重量%、Mg 20.0 重量%、安息香酸エチル 11.8 重量%を含む。前記の T1 触媒 50g を 20ℓ のヘキサン中に懸濁し、トリエチルアルミニウム 40mmol および p-トルイル酸メチル 13.3mmol を加え、25℃で 150g のプロピレンが重合するようプロピレンを添加した。

(重合)

実施例 4 において表 2 の条件にかえた他は、同一条件で重合を行つた。器壁部への粘着性、ポリマーの付着が甚だしかった。重合体の組成、物性を表 3 に示す。

表 2

| | 比較例 1 |
|-------------|--------------|
| A 槽 | |
| トリエチルアルミニウム | 32.2 ミリモル/hr |
| p-トルイル酸メチル | 11.5 " |
| 水素 | 3.2 モル% |
| C 槽 | |
| トリエチルアルミニウム | 9.89 ミリモル/hr |
| 収率 | 91.1 % |

表 3

| | 比較例 1 |
|--------------------------|------------|
| 重合体組成、物性 | |
| MFR | 1.45 g/10' |
| エチレン含量 | 16.1 重量% |
| 見掛け比重 | 0.43 g/ml |
| ゴム状重合体 | |
| (n-o ₁₀ 可溶部)量 | 7.2 wt% |
| " の(η) | 5.73 |
| 落錘衝撃強度(-30℃) | 124 |
| Izod 衝撃強度(-30℃) | 9.1 |
| 曲げ初期弾性率 | 13800 |

実施例 5

(触媒合成)

十分に精製したヘキサン 100ℓ を 200ℓ の攪拌槽付ドラムに添加する。系内を十分に N₂ 置換する。トリエチルアルミニウム 60mmol、フェニルトリエトキシシラン 30mmol および実施例 1 の T1 触媒成分を T1 原子に換算して 1.5g 原子添加する。20℃を維持しながらプロピレン 9.4kg を 2 時間にわたって連続的に添加した。上澄み部を十分に精製したヘキサンにより十分洗浄した。

(重合)

直列の重合槽 A、B、C、D および C と D の間に設置された蒸発槽 E、F (各々の容積は A、B、C、D は 100ℓ および E、F は 30ℓ) からなる装置を用いた。重合条件は A、B 槽のプロピレンホモ重合部は圧力 13 kg/cm²g、10 kg/cm²g、温度 70℃で A、B 槽を合計した平均の滞留時間が 5 時間となるよう溶媒のヘキサン供給量を選んで連続的に A 槽に供給し、触媒は同じく A 槽に、トリエチルアルミニウム 71.3 mmol/hr、前記の T1 触媒を T1 原子に

換算して1.15mg原子/hr供給し、さらにA槽での水素濃度が0.35%になるよう水素を連続的に供給した。B槽を出たポリマースラリーはフラッシュ槽Eに導かれ、圧力が $0.1\text{kg/cm}^2\text{g}$ となるようにプロピレンと水素がバージされる。次いでC槽に移送される。C槽の重合条件は、圧力 $1.2\text{kg/cm}^2\text{g}$ 、温度 60°C 、滞留時間1.7時間であり、重合中はプロピレン、エチレンを添加し、気相エチレン濃度は50mol%に制御される。こうして得られたポリマースラリーはフラッシュ槽F(圧力 $0.2\text{kg/cm}^2\text{g}$)を経てD槽に送られる。D槽の圧力は $2.5\text{kg/cm}^2\text{g}$ 、温度は 60°C 、滞留時間は1.1hrであり、気相のエチレン濃度は95%(エチレン/エチレン+プロピレン)、水素は4.2モル%であるようにエチレン、水素が添加された。得られた重合体スラリーは 250g/l の濃度で 60°C で遠心分離を行った後、乾燥を行った。遠心分離による収率は、96.2%であつた。また各段での分析によるとホモPP部のMPRは3.0、全沸とうn-ヘプタン抽出残率は98.5%、活性は 20000g-PP/mol Ti であり、

0.25mg原子添加して、水素2.1 ℓ 添加した後、プロピレンを $800\ell/\text{hr}$ の割合で添加しながら10分で昇温した。 70°C で1.5時間プロピレン $800\ell/\text{hr}$ で添加した後、降温、脱圧した。ジフェニルジメトキシシラン 10mmol を添加した後、昇温、 60°C 到達後 $0.5\text{kg/cm}^2\text{g}$ まで脱圧した。エチレンガスを $450\ell/\text{hr}$ 、 60°C で1時間添加した。降温、脱圧後、遠心分離でポリマーを分離後、さらにポリマーをヘキサンで1回洗浄して分離した。固体ポリマーは 2.78kg およびヘキサン可溶重合体は、 77g であつた。その他の重合結果を表4に示す。

エチレン/プロピレン共重合段での重合量はホモPP重合量に対し27wt%であつた。

実施例 6

(触媒合成)

十分に精製したヘキサン 200ml を 300ml フラスコに添加する。系内を十分に窒素置換した後トリエチルアルミニウム 180mmol 、ジフェニルジメトキシシラン 60mmol および実施例3のTi触媒をTi原子に換算して 3mg 原子を 30°C で添加した。 30°C で2時間攪拌し、接触処理した後、固体部を濾過し、新鮮なヘキサンで固体部を十分洗浄した。分析によれば、固体触媒成分は原子換算で1.8重量%、塩素58.0重量%、ケイ素2.3重量%、マグネシウム19.0重量%、フタル酸ジオクチル0.7wt%を含む。

(重合)

内容積 17ℓ のオートクレーブを十分プロピレン置換した。ヘキサン 7ℓ を添加した後、トリエチルアルミニウム 12.5mmol および前記の固体触媒

表 4

| | | | 実施例 6 |
|----------------------------------|---------------------------------------|--|-------|
| 重合 | | | |
| ポリプロピレン段 重合量 | 重量% | | 78 |
| II | % | | 96.0 |
| 共重合段 | | | |
| ポリエチレン段 重合量 | wt% | | 22 |
| 重合体組成、物性 | | | |
| MPR | $\text{g}/10'$ | | 1.90 |
| エチレン含量 | 重量% | | 18.6 |
| 見掛け比重 | g/ml | | 0.45 |
| 流動性指数 | | | 95 |
| ゴム状重合体 | | | |
| | wt% | | 5.2 |
| $[\eta]$ | | | 6.88 |
| n-デカン不溶部 $[\eta]$ | | | 3.92 |
| エチレン含量 | モル% | | 22.4 |
| ポリエチレン融点 | $^\circ\text{C}$ | | 124 |
| 落錐衝撃強度(-30°C) | $\text{kg}\cdot\text{cm}$ | | >200 |
| アイソット衝撃強度(-30°C) | $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$ | | 11.0 |
| 曲げ弾性率 | kg/cm^2 | | 13000 |

出願人 三井石油化学工業株式会社
代理人 小田 島 平 吉(外1名)